

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月2日

H 01 C 7/10

2109-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の製造方法

⑮ 特 願 昭61-95092

⑯ 出 願 昭61(1986)4月24日

⑰ 発 明 者 荻 尾 幸 三 川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内  
⑱ 発 明 者 百 瀬 洋 海 川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内  
⑲ 出 願 人 富士電機株式会社 川崎市川崎区田辺新田1番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 山口 巖

## 明 細 書

1. 発明の名称 酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 酸化亜鉛を主成分とし、これに添加物質を混合してなる原料粉末成形体を焼成して得られた焼結素体に線膨張係数  $4 \sim 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  の珪酸亜鉛ガラスを含まれることを特徴とする酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の製造方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、原料粉末に酸化亜鉛の巨大粒子が加えられたことを特徴とする酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化亜鉛を主成分とし、これに添加物質を混合してなる酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の製造方法に関する。

【従来技術とその問題点】

酸化亜鉛を主成分とし、これに添加物質を混合

してなる電圧非直線抵抗素子は、そのすぐれた性能から急速にその需要を伸ばして来ている。このような電圧非直線抵抗素子は、製造技術上の制約から 100V 回路電圧以上を対象として開発された。しかしながら、IC 等の急成長に伴い、12V、24V、48V 等、回路電圧の低い所への需要が急増し、これに対応した酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の開発が急務となった。

この要求に応ずるものとして、酸化亜鉛に複数の添加物質を加えると同時に、ZnO の巨大粒子を一定量添加して焼成し、巨大粒子から粒成長を促進して低圧回路に適用できる酸化亜鉛非直線抵抗素子が市場に提供されている。しかしながら、この低圧用酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子は原料に ZnO の巨大粒子を使用することによる問題点がある。本来酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子に限らず、焼結体では粒子同志の接触点から反応が始まるため、粒子の比表面積の大きいことが不可欠の要素となっているが、原料に ZnO 巨大粒子を使用すると焼結反応が遅く、結果として低圧用酸化亜鉛非直線

抵抗素子は従来の酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の素体よりも空孔の多い多孔質の焼結素体となる。素体に空孔が存在すると、その後の酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子として完成させる迄の製造工程において種々の有害不純物がこの空孔に侵入することなどにより、素体の性能、特に低電流領域の電圧非直線性が低下し、長期の電圧印加に耐えられないものが生じ、酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の本来の機能を果たすべきサージ侵入時以前に、素子自体が常時印加電圧により熱暴走破壊を起こすおそれがある。

#### 【発明の目的】

本発明は、酸化亜鉛と添加物質を混合してなる原料粉末からの電圧非直線抵抗素子の焼結素体に生ずる空孔、特に原料にZnO巨大粒子を加える低圧用電圧非直線抵抗素子の焼結素体に生ずる空孔による特性低下を防止して、信頼性の高い酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子を製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【発明の要点】

第1表

特性項目	実施例	従来品
$V_{1.0A}$	30 V	30 V
$V_{1.0\mu A} / V_{1.0A}$	0.75	0.55
$V_{1.0\mu A} / V_{1.0A}$	0.85	0.75
$V_{1.0A} / V_{1.0A}$	1.80	1.80
高温印加劣化率	-1.3 %	-5.5 %

ただし高温印加劣化率は、85℃において直流27V、100時間印加後の $V_{1.0A}$ の変化率である。第1表では、酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子の性能を示す電圧-電流特性比である $V_{1.0\mu A} / V_{1.0A}$ 、 $V_{1.0\mu A} / V_{1.0A}$ 、 $V_{1.0A} / V_{1.0A}$ の中の $V_{1.0\mu A} / V_{1.0A}$ 、 $V_{1.0\mu A} / V_{1.0A}$ において本発明の実施例が大きな値を示し、 $V_{1.0A} / V_{1.0A}$ では従来品と同様になっている。すなわち、本発明による素子は、高電流領域においては従来品と何ら変わらないが、低電流領域では電圧非直線性が著しく向上した。

また、85℃の高温雰囲気下で直流の最大許容電圧を1000時間連続印加した後の $V_{1.0A}$ の変化率を見ると、従来品では5.5%減少するのに対し本発

明は、原料粉末成形体を焼成して得られる焼結素体に熱膨張係数が焼結素体のそれに近い $4 \sim 6 \times 10^{-6} K^{-1}$ の硼珪酸亜鉛ガラスを含浸して空孔をふさぐもので、素体の欠陥が完全に補てんされるため上述の目的が達成される。

#### 【発明の実施例】

ZnOにCo、Pr、K、Crをそれぞれ1.5原子%、0.5原子%、0.15原子%、0.2原子%添加してボールミルにて混合し、噴霧乾燥機にて造粒して得られた粉末に、25~50 $\mu m$ の粒径のZnO粒子を重量比で10%添加し、よく混合した後、乾式粉末成形プレスにより、直径20mm、厚さ1.5mmに打錠し、1300~1350℃において2時間大気雰囲気中で焼成した。得られた素体の両面を研磨した後、純水にといた硼珪酸亜鉛ガラスを真空含浸させ、乾燥したのち600~900℃で30分熱処理をした。この素体の上下に直径15mmの銀電極を配し、リード線をはんだ付けした後、エポキシ樹脂にて被覆した。この方法により得られた素子の特性を本発明による処理をしない従来品と比較して第1表に示す。

明の実施例の素子では-1.3%と劣化率が著しく少なく、非常に安定しているといえる。ここで、含浸させる硼珪酸亜鉛ガラスは、その熱膨張係数を $4 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} K^{-1}$ の間にあるものを選定する必要がある。これは、酸化亜鉛電圧非直線素体の熱膨張係数が、 $5 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} K^{-1}$ の間にあり、これに近いガラス材料を選定する必要があるためである。すなわち、含浸させるガラスの熱膨張係数が $6 \times 10^{-6} K^{-1}$ を超えると、高温の使用雰囲気下において含浸させたガラスの熱膨張により酸化亜鉛電圧非直線素体そのものに亀裂を発生させるという悪影響が出る。また、ガラスの熱膨張係数が $4 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以下になると、大きい時とは逆に焼結素体との密着不良となり、効果が減少する。

#### 【発明の効果】

本発明によれば、焼結により得られる酸化亜鉛電圧非直線素体自体に発生する空孔を硼珪酸亜鉛ガラスで埋めこんだため、この空孔に起因する有害不純物の侵入などによって生ずる電圧非直線抵

抗素子としての性能の低下が防止され、信頼性の高い酸化亜鉛電圧非直線抵抗素子を得られる。この効果は、上述の実施例におけるように原料粉末に粗大 $ZnO$ 粒子を加える低圧用電圧非直線抵抗素子において特に著しいが、通常の電圧非直線抵抗素子の製造の際に生ずる空孔の補てんにおいても有効である。

代理人 山 口

